

41-61-21184, Jan. 27, 1986, PREPARATION OF WATER-SOLUBLE ANTI TOXIDANT;  
KUMIE FURMANI, et al., COK 15\*00; COTD 311\*72; /CONE 37\*16.

61-21184

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a water-soluble antioxidant having high oxidation prevention ability, by bringing a water-insoluble tocopherol into contact with **cyclodextrin** under specific conditions, so that tocopherol is included in **cyclodextrin**.

CONSTRUCTION: For example, **cyclodextrin** is packed into a column, tocopherol is dissolved in a solvent such as ethyl ether, etc., to dissolve only

61-21184

tocopherol, made to flow into the column, then, **cyclodextrin** is taken out, and the solvent is removed to give the aimed antioxidant, which is included in **cyclodextrin**.

USE: An inhibitor for fading of water-soluble **dye**, an inhibitor for deterioration of water-soluble antioxidant, is obtained.

## ②公開特許公報 (A) 昭61-21184

③Int.Cl.\*

C 09 K 15/06  
C 07 D 311/72  
I C 08 B 37/16

識別記号

厅内整理番号

④公開 昭和61年(1986)1月29日

7003-4H  
6640-4C  
7133-4C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑤発明の名称 水溶性酸化防止剤の製造方法

⑥特願 昭59-141456

⑦出願 昭59(1984)7月10日

⑧発明者 円満寺 公衛 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社材料研究所内

⑨発明者 山口 裕之 日立市森山町4丁目13番24号

⑩出願人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号

⑪代理人 弁理士 曽我 道照 外3名

## 明細書

## 1. 発明の名本

水溶性酸化防止剤の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 非水溶性トコフェロールとシクロデキストリンとを、少なくともトコフェロールを溶媒共溶でシクロデキストリンと接触させることによって水溶性シクロデキストリン-トコフェロール包被化合物とすることを特徴とする水溶性酸化防止剤の製造方法。

(2) 極性が、シクロデキストリンをカラムに詰め、トコフェロールのみを溶かす溶媒にトコフェロールを溶かして該カラムに流し、その後シクロデキストリンを取り出して溶媒を除去することにより行う特許請求の範囲第1項記載の水溶性酸化防止剤の製造方法。

(3) 極性が、トコフェロール、シクロデキストリンの一方のみを溶かす溶媒にそれぞれ溶かし、得られたトコフェロール溶液とシクロデキストリン溶液とを混合し、攪拌しながらトコフェロール

のみを溶かす溶媒を除去することにより行う特許請求の範囲第1項記載の水溶性酸化防止剤の製造方法。

(4) トコフェロールがヨートコフェロールである特許請求の範囲第1項、第2項又は第3項のいずれかに記載の水溶性酸化防止剤の製造方法。

(5) トコフェロールのみを溶かす溶媒がエチルエーテルである特許請求の範囲第1項、第2項、第3項又は第4項のいずれかに記載の水溶性酸化防止剤の製造方法。

(6) シクロデキストリンのみを溶かす溶媒が水である特許請求の範囲第1項、第3項、第4項又は第5項のいずれかに記載の水溶性酸化防止剤の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 【発明の技術分野】

本発明は水溶性酸化防止剤及びその製造方法に関するものである。

## 【発明技術】

従来、酸化防止剤は油墨の酸化防止、プラスチ

タの劣化防止、染料の退色防止などに広く使用されている。しかし、その大部分のものは油溶性であり、水溶性染料の退色防止、水溶性プラスチックの劣化防止にはアスコルビン酸などの酸化防止能力の低いものしかなかった。

本発明者はこのような状況において、トコフェロール類が比較的大きい酸化防止能力を持つにも拘らず、非水溶性のために水溶性染料の退色防止、水溶性プラスチックの劣化防止には利用できないが、これを水溶性にすれば上述の酸化防止剤に使用できることに着目し、トコフェロールをシクロデキストリンに包接することによって水溶性でかつ酸化防止能力の高い酸化防止剤を得ることができることを見出だし、本発明を完成するに至った。

#### 【発明の概要】

本発明は、非水溶性トコフェロールとシクロデキストリンとを、少なくともトコフェロールを溶解状態でシクロデキストリンと接触させることによって水溶性シクロデキストリン-トコフェ

-3-

また、本発明において使用できるシクロデキストリンとしては、 $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -シクロデキストリンなどが挙げられる。

本発明においてトコフェロールのみを溶解する溶媒としては、クロロエタン、クロロホルム、二塩化炭素、エチルエーテルなどが挙げられる。また、本発明においてシクロデキストリンのみを溶解する溶媒としては、水、グリセリンなどが挙げられる。

本発明方法により得られた $\alpha$ -トコフェロール- $\beta$ -シクロデキストリン包被化合物水溶液の紫外吸収スペクトルを第1図に示す。この図から、 $\alpha$ -トコフェロールが水溶性になっていることがわかる。

次に、ノチレンブルーの水溶液に強度150mW/cm<sup>2</sup>の高圧水銀灯光を照射した時の660nmの吸光度の経時変化を第2図曲線(a)に示す。反応速度定数は $k=1.2 \times 10^{-3}$ 分<sup>-1</sup>であり、時間的に吸光度が減少していることがわかる。次にノチレンブルー水溶液に $\alpha$ -トコフェロール- $\beta$

シクロデキストリン包被化合物とすることを特徴とする水溶性酸化防止剤の製造方法である。

本発明において、少なくともトコフェロールを溶解状態でシクロデキストリンと接触させる実施形態としては、任意の接触方法が得える。例えばシクロデキストリンを固相としてカラムに詰め、トコフェロールのみを溶解する溶媒にトコフェロールを溶解して該カラムに流し、その後シクロデキストリンを取り出して溶媒を除去することにより有利に接触が得られる。また、トコフェロール及びシクロデキストリンの両者をそれぞれの一方のみを溶解する溶媒に溶解し、得られたトコフェロール溶液とシクロデキストリン溶液とを混合し、混ぜしながらトコフェロールのみを溶解する溶媒を除去することにより得てもよい。

本発明において使用できるトコフェロールとしては、 $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -トコフェロール、5、7-クメチルトコール、7-ノルトコール、5-メチルトコール、トコール、 $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -、 $\delta$ -トコトリエノールなどが挙げられる。

-4-

シクロデキストリン包被化合物を添加した時の吸光度の経時変化を第2図曲線(b)に示す。反応速度定数は $k=1.2 \times 10^{-3}$ 分<sup>-1</sup>であり、吸光度の経時減少が非常に少なくなることがわかる。ノチレンブルーの光遮色性はノチレンブルーが光によって作り出した一過性酸素によるものであり、 $\alpha$ -トコフェロールがそれを消光しているものと考えられる。従って、トコフェロール-シクロデキストリン包被化合物は水溶性酸化防止剤の効果があることがわかる。

#### 【発明の実施例】

以下本発明を実施例に基づき説明する。

##### 実施例1

1.0重量部の $\alpha$ -シクロデキストリンを1.00g $\times$ 1.0ccのカラムに詰め、0.2重量部の $\alpha$ -トコフェロールを1.00重量部のエチルエーテルに溶解したものをカラムに流した。減圧して溶媒を完全に濾出した後、カラムから $\alpha$ -シクロデキストリン( $\alpha$ -トコフェロール- $\beta$ -シクロデキストリン包被化合物)を取り出し、真空ポンプで一

至適乾燥をせし。このものを1000重量部の水に溶かし、10で、5000×<sub>2</sub>の圧力で10分間通心してヨートコフェロール-ヨーシクロデキストリン包被化合物の上ずみを取った。

別に5gのノチレンブルーを100mlの水に溶かしたものを作成しておき、このノチレンブルー溶液を1mlの分光測定用セルに0.5ml取り、先のヨートコフェロール-ヨーシクロデキストリン包被化合物溶液を2.5ml加えた。このものは660nmの吸光度が0.65であった。これに150mW/cm<sup>2</sup>の超高压水銀灯光を45分照射すると吸光度は0.63になった。

#### 実施例2

10重量部のヨーシクロデキストリンを1ml×10mlのカラムに詰め、0.1重量部のヨートコフェロールを100重量部のクロロホルムに溶かしたものを作成しておき、減圧して溶媒を完全に流出した後、カラムからヨーシクロデキストリン(ヨートコフェロール-ヨーシクロデキストリン包被化合物)を取り出し、真空ポンプで一旦

-7-

次に、両者の混合を混合し、ピーカー中でマグネットアッカスターにより強しく攪拌しつつ、減圧することによってエチルエーテルを蒸発をせし。このものを5000×<sub>2</sub>の圧力で10分間通心して乾燥を除く。

別に5gのノチレンブルーを100mlの水に溶かしたものを作成しておき、このノチレンブルー溶液を1mlの分光測定用セルに0.5ml取り、先のヨートコフェロール-ヨーシクロデキストリン包被化合物溶液を2.5ml加えた。このものは660nmの吸光度が0.65であった。これに150mW/cm<sup>2</sup>の超高压水銀灯光を45分照射すると吸光度は0.63になった。

#### 実施例7

1重量部のヨーシクロデキストリンを100重量部の水に溶かす。0.01重量部のヨートコフェロールを20重量部のジクロロエタンに溶かす。両者を混合し、ピーカー中でマグネットアッカスターにより強しく攪拌しつつ、減圧することによってジクロロエタンを蒸発をせし。白色の沈殿がで

成乾燥をせし。このものを1000重量部の水に溶かし、10で、5000×<sub>2</sub>の圧力で10分間通心してヨートコフェロール-ヨーシクロデキストリン包被化合物の上ずみを取った。

1mlの分光測定用セルに実施例1で作ったノチレンブルー溶液を0.5ml取り、ヨートコフェロール-ヨーシクロデキストリン包被化合物の水溶液を2.5ml加えた。このものは660nmの吸光度が0.65であった。これに150mW/cm<sup>2</sup>の超高压水銀灯光を45分照射すると吸光度は0.62になった。

#### 実施例3～5

トコフェロールとシクロデキストリンを下記の表に示すものを用いた以外は実施例1と同様に包被化合物を調製し、表に示す照射時間以外は実施例1と同様に吸光度変化を調べた。

#### 実施例6

1重量部のヨーシクロデキストリンを100重量部の水に溶かす。0.1重量部のヨートコフェロールを10重量部のエチルエーテルに溶かす。

-8-

次からこれをろ過して滤め、滤めた滤液を真空ポンプを用いて一旦乾燥をせし。このものを100重量部の水に溶かし、5000×<sub>2</sub>の圧力で10分間通心してヨートコフェロール-ヨーシクロデキストリン包被化合物の上ずみを取った。

1mlの分光測定用セルに実施例6で作ったノチレンブルー溶液0.5mlを取り、ヨートコフェロール-ヨーシクロデキストリン包被化合物の水溶液を2.5ml加えた。このものは660nmの吸光度が0.65であった。これに150mW/cm<sup>2</sup>の超高压水銀灯光を45分照射すると吸光度は0.62になった。

#### 実施例8～10

トコフェロールとシクロデキストリンを下記の表に示すものを用いた以外は実施例6と同様に包被化合物を調製し、表に示す照射時間以外は実施例6と同様に吸光度変化を調べた。

#### 比較例1～3

実施例1で作ったノチレンブルー液0.5mlを1mlの分光測定用セルに取り、2.5mlの蒸留水

を加える。このものの 660 nm における吸光度を調べ、これに 150 mW/cm<sup>2</sup> の高圧水銀灯光を照射したときの吸光度を求めた。以下の表に照射時間と照射後の吸光度を示す。

## 表

	トコフェロール (TFと略す)	シクロデキストリン (CDと略す)	照射時間 (分)	照射後の 吸光度
実施例1	α-TF	β-CD	45	0.43
実施例2	β-TF	α-CD	45	0.52
実施例3	α-TF	β-CD	90	0.60
実施例4	α-TF	β-CD	180	0.58
実施例5	γ-TF	γ-CD	45	0.60
実施例6	α-TF	β-CD	45	0.63
実施例7	β-TF	α-CD	45	0.62
実施例8	α-TF	β-CD	90	0.60
実施例9	α-TF	β-CD	180	0.58
実施例10	γ-TF	γ-CD	45	0.30
比較例1	—	—	45	0.48
比較例2	—	—	90	0.35
比較例3	—	—	180	0.13

以上からわかるように、本発明による包被化合物によって光漂色を防止することが明らかである。

## 【発明の効果】

このように本発明によれば、水溶性染料の漂色防止、水溶性プラスチックの劣化防止の効果を有し、さらに、食品中に添加してその酸化劣化を防ぐこともできる。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明によるオートコフェロール-ターシクロデキストリン包被化合物の紫外線吸収スペクトルを示す図、第2図はノナレンブルー及びノナレンブルーに本発明によるオートコフェロール-ターシクロデキストリン包被化合物を加えた時の光漂色曲線を示す図である。

代理人 告白連盟

-11-

-12-

図1

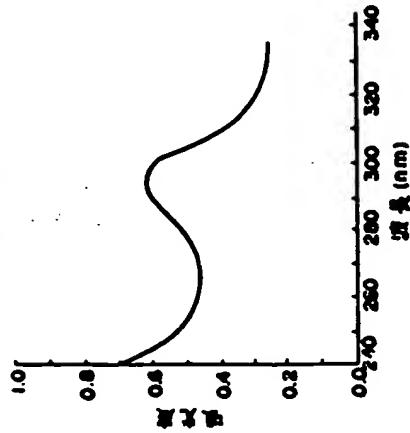


図2

